

Spencer

Marshit, Miersit und Jodyrit

von Broken Hill, New South Wales.

Hierzu Tafel XII, Figur 1 und 2.

Krystallisirter Zinnkies von Bolivia.

Mit Analysen von G. T. Prior.

Hierzu Tafel XII, Figur 3—7.

Von

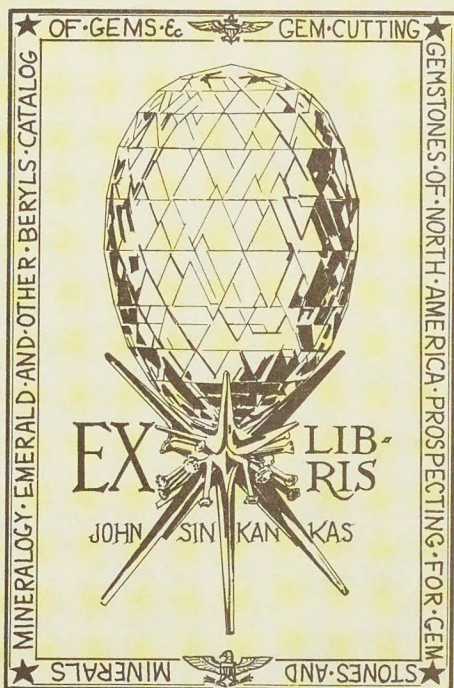
L. J. Spencer.

(Separat-Abdruck aus: »Zeitschrift für Krystallographie etc.« XXXV. Band, 5. Heft.)

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1901.



XX. Marshit, Miersit und Jodyrit von Broken Hill, New South Wales¹⁾.

Von

L. J. Spencer in London.

(Hierzu Taf. XII, Fig. 4 u. 2.)

Mineralien mit Jod als wesentlichem Bestandtheil sind in der Natur sehr selten. Das gewöhnlichste derselben ist das Silberjodid, welches von Vauquelin 1825 untersucht wurde; hexagonale Krystalle von Jodyrit wurden 1854 von Des Cloizeaux beschrieben. Andere Jodide sind Marshit und das neue Mineral Miersit; beträchtliche Mengen Jod enthalten ferner Jodobromit und Schwartzembergite. Die Existenz von Quecksilberjodid scheint zweifelhaft zu sein; das angebliche Quecksilberjodid von Broken Hill scheint ein Gemenge von Zinnober mit Jodyrit zu sein²⁾. Seitdem dies geschrieben wurde, hat Moses (s. in diesem Hefte S. 417) kubische Krystalle von Quecksilberjodid beschrieben. Ausser diesen sind noch zwei Jodate bekannt, nämlich Lautarit und Dietzeit.

I. Marshit.

Krystalle von »natürlichem Kupferjodür« wurden im Jahre 1892 von C. W. Marsh³⁾ zu Broken Hill entdeckt. Seine qualitative Analyse ergab Kupfer und Jod, und die Form der Krystalle wurde als tetragonal-hemidrisch bestimmt. Miers⁴⁾ bemerkt hierzu: »Hier ist wohl ein Fehler, denn

1) Aus dem »Mineralogical Magazine« 1901, **13**, 38 vom Verf. mitgetheilt.

2) Wenn die Substanz mit einer Lösung von Kaliumjodid digerirt wird, so wird Silberjodid extrahirt. Siehe auch J. B. Jaquet, »Geology of the Broken Hill Lode and Barrier Ranges Mineral Field, New South Wales. Memoirs Geol. Survey, N. S. W. 1894, Geol. Ser. Nr. 5, 90.

3) Journ. and Proc. Roy. Soc. New South Wales, for 1892 [1893], **26**, 326; Ref. diese Zeitschr. **24**, 207. Die hauptsächlichsten Eigenschaften des Minerals wurden durch A. Liversidge festgestellt, welcher in einer Note S. 328 den Namen Marshit vorschlug. Eine kürzere Beschreibung gab später G. W. Card, Records Geol. Survey, N. S. W. 1895, **4**, 434. Ausz. diese Zeitschr. **30**, 94.

4) Diese Zeitschr. 1894, **24**, 207.

Krystalle von derselben Substanz, die im Britischen Museum sich befinden, sind tetraëdrisch und gehören dem regulären Systeme an.«

Es ist wohl möglich, dass Marsh seine krystallographischen Beobachtungen entweder am Wulfenit oder Stolzit gemacht hat, welche beiden Mineralien mehrere Male an das Britische Museum mit der Etikette Marshit gesendet wurden. Der von Miers gemessene Krystall war optisch isotrop, begrenzt von den Flächen des Hexaëders und zweier Tetraëder und verzwillingt nach einer Tetraëderfläche.

Tetraëdrische Krystalle von Kupferjodür wurden künstlich dargestellt von Meusel¹⁾ durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf metallisches Kupfer oder Kupferglanz.

Obgleich eine quantitative Analyse vom Marshit nicht gemacht wurde, ist er zweifelsohne identisch mit dem künstlichen Kupferjodür.

Vorkommen. Physikalische Eigenschaften. Der hier gegebenen Beschreibung liegt die Untersuchung von sieben Stücken des Britischen Museums zu Grunde, welche alle von Broken Hill stammen. Die Etiketten von drei Exemplaren geben als genaueren Fundort die Broken Hill Proprietary Consols Mine an.

Die Krystalle des Marshit sind meist oberflächlich zerstreut auf plattigem und zelligem Psilomelan, welcher ein unzusammenhängendes Gemenge von Limonit und Cerussit umkrustet²⁾, mit Körnern von Quarz und Körnern und Dodekaëdern von Granat. Zuweilen ist auch Kupferglanz oder Cuprit zugegen, letzterer in guten Krystallen und oberflächlich in Malachit umgewandelt. An einem Handstücke bildet der Psilomelan einen dünnen Ueberzug über blauem opalescirendem Quarz. Die Matrix eines weiteren Stückes besteht aus derbem und krystallisiertem Cuprit mit etwas gediegen Kupfer, Quarz und braunem Granat.

Die Flächen der Krystalle sind spiegelnd und haben einen harz- bis diamantartigen Glanz. Die Farbe wechselt von sehr schwachem gelb zu tief ziegelroth, der Strich dagegen ist stets hell citrongelb. Dass ein fast farbloser Krystall einen hellgelben Strich giebt, ist sehr auffallend. Durch mehrtägigen Einfluss des directen Sonnenlichtes wurde keine Aenderung der Farbe wahrgenommen. Nur die sehr schwach gefärbten Krystalle sind durchsichtig, die übrigen variiren von durchscheinend zu beinahe opak je nach der Tiefe der Farbe.

Eine sehr wichtige Eigenschaft, welche bislang nicht bemerkt wurde,

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, **3**, 423.

2) Der Cerussit bildet sternförmige Gruppen mit der Zwillingfläche $m(110)$. Ein gemessener Krystall zeigte Zwillingbildung nach $r(130)$ und glich völlig Mügge's Beschreibung des Cerussits von Broken Hill (N. Jahrb. f. Min. etc. 1897, **2**, 78; Ref. diese Zeitschr. **31**, 620).

ist die vollkommene Spaltbarkeit nach dem Dodekaëder {110}. Der Bruch ist muschelrig und das Mineral ziemlich spröde, Härte $2\frac{1}{2}$ nach Mohs.

Die Krystalle und Spaltstückchen sind in der Regel alle optisch isotrop, doch zuweilen zeigen zerbrochene Krystalle undulöse Auslöschung, als ob sie Spannungen hätten. Die Brechungsindices wurden approximativ¹⁾ bestimmt für verschiedenfarbiges Licht mittelst eines farblosen, durchsichtigen Prismas, dessen brechender Winkel $35^{\circ}13\frac{1}{2}'$ (berechnet $35^{\circ}16'$) gebildet wurde von einer Tetraëderfläche und einer Dodekaëderspaltfläche:

$$n_{Li} = 2,343 \quad n_{Na} = 2,346 \quad n_{Ti} = 2,385.$$

Für die äussersten Enden des sichtbaren Spectrums sind die Brechungsindices angenähert 2,25 und 2,7. Die Dispersion ist daher beträchtlich höher als im Diamant.

Krystallographischer Charakter. An den Marshitkrystallen kann man zwei Typen unterscheiden, welche sowohl einzeln als auch zusammen auf einem und demselben Handstücke sich finden. An einem Handstücke gehen Krystalle des Typus A in eine zusammenhängende Kruste von aschgrauem Marshit über, auf welche grössere und dunkler gefärbte Krystalle des Typus B aufgewachsen sind. Die Krystalle der beiden Typen scheinen daher zweien verschiedenen Bildungsperioden anzugehören.

Typus A. Glänzende Krystalle, gewöhnlich einzeln über die Matrix zerstreut; sie sind nur sehr klein, aber ein Individuum mass 1,5 mm im Querschnitte. Die Farbe ist gewöhnlich blass weingelb, variiert aber von beinahe farblos zu hellerem Gelb. Die Flächen des Hexaëders und der beiden Tetraëder sind ziemlich gross entwickelt (vergl. Fig. 4, Taf. XII), und manche Krystalle sind von kubooktaëdrischem Habitus.

Typus B. Die Krystalle dieses Typus sind grösser, im Mittel etwa 1 bis 1,5 mm im Querschnitte. In der Farbe wechseln sie von orangeroth zu ziegelroth. Der Habitus ist ausgesprochen tetraëdrisch in Folge geringer Entwicklung oder Abwesenheit des anderen Tetraëders und des Würfels. Die Krystalle sind öfters zu parallelen Gruppen verwachsen.

Es wurde ein Dutzend Krystalle (beider Typen) durchgemessen, doch konnte nur das Hexaëder $a\{100\}$ und die beiden Tetraëder $+o\{111\}$ und $-o\{\bar{1}\bar{1}1\}$ beobachtet worden. Die Messungen waren gewöhnlich gut und stimmen mit den berechneten Winkeln regulärer Krystalle überein.

Die Flächen der beiden Tetraëder sind glänzend und glatt, zeigen aber keinerlei Differenz in der Beschaffenheit; bei einigen Krystallen des Typus A sind sie von gleicher Grösse. Die Hexaëderflächen sind schwach gestreift parallel dem Durchschnitte mit entweder den grösseren oder auch den kleineren Tetraëderflächen. An Krystallen des Typus B sind die Flächen des

4) Die Bilder waren etwas verwaschen.

grossen Tetraëders oft treppenförmig gestreift parallel der Durchschnittskante mit dem Hexaëder; die Kanten der Treppenstufen sind gewöhnlich begrenzt von schmalen Flächen in Zwillingsstellung in Bezug auf den Hauptkrystall. Juxtapositionszwillinge mit einer Tetraëderfläche als Zwillingssebene sind häufig, und Winkel von $13^{\circ}48'$ ($= oa$) wurden oft gemessen. Einige Krystalle sind auch noch nach mehr als einer Tetraëderfläche verzwillingt.

Die eben beschriebenen Merkmale sind auffallend übereinstimmend mit denjenigen für Zinkblende, auch die Brechungsindices sind nahezu dieselben, ebenso wie der krystallographische Charakter, Habitus, Zwillingsbildung und Spaltbarkeit, und in der That sind manche dieser Krystalle, besonders jene des Typus A, sehr ähnlich den gelben Zinkblendekrystallen aus dem Dolomit des Binnenthal, und die von Sadebeck und vom Rath für dieselben gegebenen Abbildungen können auch für den Marshit dienen.

Chemische Eigenschaften. Verhalten beim Erhitzen. Durch qualitative Untersuchung an Krystallen von zwei Handstücken wurde nur Kupfer und Jod nachgewiesen. Diese Krystalle und ebenso jene anderer Handstücke, mit einer einzigen Ausnahme, wurden, wenn sie in einen Tropfen kalter verdünnter Salpetersäure gebracht wurden, schnell an der Oberfläche geschwärzt, infolge von ausgeschiedenem Jod. Durch Zink und Schwefelsäure werden sie nicht reducirt. In den Krystallen von einem Handstücke (dessen Matrix blauer opalescirender Quarz ist) wurde eine geringe Menge Silber nachgewiesen. Diese Krystalle werden in kalter verdünnter Salpetersäure nicht geschwärzt und von Zink und Schwefelsäure reducirt; diese verhalten sich also gegen diese Reagentien wie Miersit (s. unten) und nicht wie reiner Marshit, *CuJ*.

Beim Erhitzen auf einem Objectglase werden die Krystalle dunkelroth und decrepitiren, beim Abkühlen nehmen sie ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Bei höherer Temperatur werden die reinen Krystalle schwarz und zersetzen sich ohne zu schmelzen; jene dagegen, welche Silber enthalten, schmelzen zuweilen zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einem Aggregat von isotropen Körnern erstarrt.

II. Miersit.

Eine vorläufige Mittheilung über den Miersit (nach Professor Miers in Oxford) erschien zuerst in der »Nature« vom 14. April 1898¹⁾. Eine eingehendere Beschreibung wurde aufgeschoben in der Hoffnung, noch genügendes Material für eine quantitative Analyse zu erlangen. Es sind nun sechs Handstücke für das British Museum aufgefunden worden, doch schien

1) »Miersit, eine kubische Modification von natürlichem Silberjodid« von L. J. Spencer. Nature 1898, 57, 574. Die da erwähnten winzigen Kryställchen auf einem Stücke sind seitdem als zum Typus b des Jodyrit gehörig erkannt worden (s. S. 461).

es nicht ratsam, das Material zur Analyse von mehr als einem Stücke zu entnehmen, da die Menge des Kupfers bei den verschiedenen Handstücken schwankt.

Vorkommen. Physikalische Eigenschaften. Alle Stufen stammen von Broken Hill in New South Wales. Die Begleitmineralien sind Cerussit, Limonit, Malachit, brauner Granat und Quarz, dazwischen zuweilen etwas Kupferglanz und Cuprit, welche der Umwandlung entgangen sind. Der Miersit findet sich an der freien Oberfläche der Stücke, gewöhnlich als krystalline Kruste oder als Aggregate von ziemlich undeutlichen Krystallen. Deutlich entwickelte Krystalle sind noch seltener als beim Marshit. Einzelne Individuen erreichen bis 2 mm im Querschnitt, gewöhnlich sind sie aber viel kleiner.

Die Farbe der Krystalle und der Strich ist canariengelb und wird selbst durch mehrtägige Einwirkung des hellen Sonnenlichtes nicht verändert. Die Krystalle sind durchscheinend und haben einen harz- bis diamantartigen Glanz. Das Mineral ist ziemlich brüchig und hat Härte $2\frac{1}{2}$. Beim Zerdücken zerbrechen die Krystalle in eckige Fragmente, ohne dass eine Krümmung der Flächen stattfindet, wodurch sich der Miersit sofort vom Jodyrit unterscheidet; der Bruch ist muschelig, und es findet, wie beim Marshit, eine vollkommene Spaltbarkeit nach dem Dodekaëder $d\{110\}$ statt. Kleine Fragmente und Spaltungsstücke sind durchsichtig und in der Regel vollständig isotrop.

Krystallographische Eigenschaften. Dieselben sind genau die gleichen wie jene des Marshit und der Zinkblende. Der Habitus variiert von tetraëdrischen Krystallen mit schmalen Hexaëder (Fig. 4, Taf. XII) zu Kubooktaëdern. Meist sind beide Tetraëder in verschiedener Grösse vorhanden, doch zeigen die Flächen keinerlei Differenz in ihrer Oberflächenbeschaffenheit. Die Krystalle sind häufig Zwillinge, auch mehrfache und nach mehr als einer Tetraëderfläche; in Folge dessen stösst man sehr oft auf den Winkel $oa = 45^\circ 48'$. Die Flächen sind glänzend und eben, jene des Würfels zuweilen gestreift nach der Schnittkante mit einem der Tetraëder, sowohl dem grossen als auch dem kleinen. Die Tetraëderflächen zeigen dreiseitige Streifungen und Erhöhungen, deren Kanten gewöhnlich begrenzt sind von schmalen Flächen in Zwillingstellung zu dem Hauptkrystalle. Andere Flächen wurden nicht beobachtet. Die gemessenen Winkel differieren nur wenige Minuten von den theoretischen Werthen.

Der Habitus eines der gemessenen Krystalle ist derjenige der hemimorphen rhomboëdrischen Krystalle des Jodyrits mit den Formen $g\{55\bar{4}\}$ und $c\{111\}$. Die vorherrschenden Flächen sind drei Hexaëderflächen $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$ und eine Tetraëderfläche (111) , welche Zwillingsebene ist. An diesem Krystalle wurde die vollkommene dodekaëdrische Spaltbarkeit nach fünf Ebenen nachgewiesen, und die Spaltsplitter waren völlig isotrop. Nach

dem Erwärmen und beim Abkühlen und Bestäuben mit Mennige und Schwefel konnte keinerlei Pyroelektricität entdeckt werden.

Chemische Eigenschaften. Verhalten beim Erhitzen. Qualitative Versuche ergaben viel Silber und Jod mit schwankenden Mengen Kupfer, in einigen Krystallen fand sich vielleicht auch eine Spur Chlor. Das Mineral wird nicht von verdünnter Salpetersäure verändert, doch leicht reducirt durch Zink und Salzsäure. Es wird wohl hoffentlich noch gelingen, genügend Material für eine quantitative Untersuchung zusammenzubringen.

Das optische Verhalten des Materials nach dem Schmelzen, wie es unten beschrieben wird, giebt eine ungefähre Idee über die relativen Mengen von Silberjodid und Kupferjodür. Bei diesen Experimenten sind nur geringe Mengen Substanz nöthig, und vergleichende Versuche können mit einem Gemenge von künstlichen Präparaten von Silberjodid und Kupferjodür in bekannten Verhältnissen angestellt worden.

Fragmente zeigen beim Erhitzen auf einem Objectglase eine mehr oder minder abgestufte Aenderung der Farbe, übergehend von hell orangegelb zu ziegelroth. Eine Aenderung der Durchsichtigkeit oder des isotropen Charakters der Krystalle tritt weder beim Erhitzen noch beim Erkalten ein. Bei noch höherer Temperatur schmelzen die Krystalle zu einer tief rothen Flüssigkeit, welche sich als Häutchen unter dem Deckglase ausbreitet. Bei der Verfestigung ist die Substanz röthlichgelb und optisch isotrop und scheint vollkommen homogen zu sein. Bei weiterer Abkühlung wird die Farbe nach und nach hellgelb, wobei zugleich die Bildung isotroper blassgelber Nadeln an zahlreichen einzelnen Punkten des Gesichtsfeldes beginnt. Diese wachsen rapid auf Kosten der hellgelben Substanz, bis das ganze Gesichtsfeld erfüllt ist von einem Gemenge von zwei isotropen Substanzen mit scharfen Begrenzungslinien. Ein wenig später geht die übrig gebliebene hellgelbe Substanz plötzlich in sehr blassgelben doppeltbrechenden Jodyrit über. Diese zweite Umlagerung ist dieselbe wie jene, welche beim reinen Silberjodid (Seite 463) eintritt, und die scharfen Begrenzungslinien der beiden Modificationen schreiten rasch über das Gesichtsfeld von einer Seite zur anderen hin und nicht, wie es bei der ersten Aenderung der Fall ist, von vielen unabhängigen Punkten aus.

Das Präparat zeigt nun, wenn es bis zur gewöhnlichen Temperatur abgekühlt ist, eine Verwachsung von zwei Substanzen, einer isotropen blassgelben und einer doppeltbrechenden und noch schwächer gefärbten. Die erstere bildet gewöhnlich ein Netzwerk von Stengeln unter 70° bis 75° und zuweilen beinahe 90° ; die Zwischenräume sind erfüllt durch Leisten des doppeltbrechenden Materials. Die letzteren löschen parallel zu ihrer Länge aus, und ihr optischer Charakter ist entgegengesetzt dem des Quarzes in derselben Richtung. Die relative Menge dieser beiden Substanzen variiert

beträchtlich für verschiedene Krystalle; gewöhnlich tritt wenig oder nichts von dem doppeltbrechenden Jodyrit auf, während bei weiter zu beschreibenden Krystallen (Seite 459) die isotrope Substanz untergeordnet ist.

Werden gewogene Mengen von Silberjodid und Kupferjodür in verschiedenen Molekularverhältnissen⁴⁾ von $AgJ + CuJ$ bis zu $8AgJ + CuJ$ innig gemischt und auf einem Objectglase geschmolzen, so treten dieselben Erscheinungen auf wie bei den natürlichen Krystallen. Die Mischung $4AgJ + CuJ$ giebt ein Präparat, welches ein isotropes Netzwerk zeigt, indem nur hie und da ein Fleckchen von doppeltbrechendem Jodyrit zu sehen ist, während bei mehr Silberjodid auch mehr von der doppeltbrechenden Substanz auftritt.

Das Wachsen der blassgelben isotropen Krystalle in der hellgelben isotropen Substanz ist vielleicht schwerlich eine einfache Umwandlung von einer amorphen (oder möglicherweise regulären) in eine kubische Modification, da die Krystalle eine bestimmte Zusammensetzung zu haben scheinen (wahrscheinlich $4AgJ.CuJ$) und der zurückbleibende Rückstand nach deren Bildung aus reinem Silberjodid besteht. Wenn dies der Fall ist, dann muss während der Krystallisation eine Wanderung von Silberjodid durch die feste Masse stattgefunden haben. Es ist indessen selbstverständlich möglich, dass bei der Verfestigung des Materials zwei kubische Substanzen $4AgJ.CuJ$ und AgJ gebildet werden und dass jede derselben unabhängig eine Zustandsänderung erfährt, sobald die Temperatur zuerst auf einen und darauf auf einen weiteren bestimmten Punkt fällt.

Verwachsung mit Jodyrit. Die Krystalle von zwei Exemplaren weichen beträchtlich von den oben beschriebenen ab. Dieselben haben Härte und Spaltbarkeit des Miersit, sind aber blasser in Farbe und doppeltbrechend. Ganz regelmässig sind dieselben wiederholt verzwilligt nach zwei Flächen des Tetraëders, und die vorherrschende Zone, welche diese beiden glänzenden Tetraëderflächen enthält, ist tief gefurcht und gestreift. Durch diese gestreifte Zone im polarisirten Lichte betrachtet löschen die Krystalle parallel der Zonenaxe aus und verhalten sich optisch entgegengesetzt dem Quarz in derselben Richtung. An Spaltsplittern senkrecht zu dieser Zonenaxe bemerkt man im parallelen polarisirten Lichte, dass dieselben aus drei Theilen bestehen, welche unter Winkeln von 60° zu einander auslöschen; jeder Antheil zeigt ein fein gestreiftes Aussehen (den Eindruck einer Verwachsung zweier Substanzen erweckend), und die Auslöschung verläuft

⁴⁾ G. F. Rodwell hat von solchen Gemengen die spec. Gewichte, Schmelzpunkte und die Ausdehnungs- und Contractionscoefficienten bestimmt, Proc. Roy. Soc. 1884, **33**, 443; Phil. Trans. 1883 (1882), **173**, 4154, Taf. 96; M. Bellati und R. Romanese schliessen aus ihren Bestimmungen der specifischen Wärme und Umwandlungswärme, dass Molekularverbindungen gebildet werden von Silberjodid und Kupferjodür, Proc. Roy. Soc. 1882, **34**, 404; Phil. Trans. 1883 (1882), **173**, 4169.

parallel den Streifungen. Nur sehr selten konnten Theile einer positiven einaxigen Figur unterschieden werden.

Der Brechungsindex wurde bestimmt mit einem Prisma (begrenzt von a und d -Spaltflächen) von einem dieser Krystalle zu ungefähr $2\frac{1}{4}$ für den gelben Theil des Spectrums. Qualitative Reactionen zeigten die Anwesenheit von Silber und Jod mit nur sehr geringen Mengen Kupfer; geschmolzene Fragmente zeigten unter dem Mikroskop nur ganz wenige der isotropen Stengel. Diese Krystalle scheinen daher zu bestehen aus einer innigen und regelmässigen Verwachsung von Miersit und Jodyrit, wenigstens sprechen für eine solche Natur dieser Verwachsung die Jodyritkrystalle des Typus b (Fig. 1), welche weiter unten beschrieben werden.

Fasst man die obigen Beobachtungen zusammen, so kann der Miersit als ein optisch isotropes, regulär tetraëdrisches Mineral bezeichnet werden, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich $4AgJ.CuJ$ ist, und welches sich einerseits isomorph mit Marshit CuJ mischt, andererseits innige Verwachsungen mit Jodyrit bildet.

Mögliche Identitäten. Mit einer gewissen Menge Marshit isomorph gemengt, wird die Zusammensetzung identisch mit der des Cuprojodargyrit ($AgJ.CuJ$). Von diesen Mineral, von Iquique in Chile¹⁾, wurde angegeben, dass Farbe und Glanz lebhafter, die Härte höher und die Geschmeidigkeit geringer sei als beim Jodyrit; der Bruch wird als halbmuschelig bis splitterig bezeichnet. Diese Eigenschaften stimmen besser zu jenen des Miersit als zu denen des Jodyrit, und es ist deshalb wahrscheinlich, dass der »Cuprojodargyrit« ein intermediäres Glied zwischen Miersit und Marshit darstellt, und nicht, wie der Name²⁾ vermuthen lässt, eine kupferhaltige Varietät des Jodyrits.

Ein weiteres Mineral soll hier noch erwähnt werden, es ist das Silberjodid von Chile, untersucht von Lawrence Smith³⁾. Seine beiden Analysen »von einem ausserordentlich reinen Specimen« zeigen die Anwesenheit von Spuren Kupfer und Chlor. Er stellte fest: »Ein Stück, welches ich sah, hatte Krystallflächen, welche das Rhombendodekaëder andeuteten.« Es ist deshalb möglich, dass das Material, welches er untersuchte, Jodyrit verwachsen mit Miersit gewesen ist. Das von Domeyko⁴⁾ beschriebene Silberjodid scheint ebenfalls vom Jodyrit abweichend zu sein, indem es brüchig ist und zuweilen »Spaltfragmente mit rhomboëdrischer Form« giebt.

1) H. Schulze, Chemikerzeitung 1892, 16, 1932.

2) Namen von ähnlicher Construction sind indessen häufig in der mineralogischen Literatur als Namen für Species aufgenommen, statt als Varietätennamen, z. B. Baryto-calcit, Cuprobismutit, Galenobismutit, Arsenopyrit etc.

3) Americ. Journ. Sci. 1854 (II), 18, 374; U. S. Naval Astronomical Expedition to the Southern Hemisphere (1849—52), 1855, 2, 96.

4) Annales des Mines 1844 (IV), 6, 158.

III. Jodyrit.

Vorkommen. Physikalische Eigenschaften. Das Vorkommen des Jodyrit zu Broken Hill ist wohl bekannt, doch ist bis jetzt keine krystallographische Bearbeitung der Krystalle erschienen. Die verschiedenen im British Museum befindlichen Stücke von dieser Localität zeigen zwei ausgesprochene Arten des Vorkommens:

1. Blass schwefelgelbes, krystallisiertes Material auf einer freien Oberfläche von Limonit oder auch Psilomelan; als Begleiter finden sich: brauner Granat, blauer opalescirender Quarz, Malachit, Cerussit, Cuprit, Pyromorphit, Anglesit, Calamin ($ZnCO_3$), Chessylith oder Wad.

2. Häutchen oder dünne Krusten von einer merklich helleren Farbe auf Rutschflächen im Kaolin. Sie zeigen öfters grüne Flecken, aber das reine, von solchen freie Material enthält kein Kupfer.

Das Mineral ist sehr weich (H. etwa = 1 oder noch weniger) und so geschmeidig, dass die Krystalle kaum berührt werden dürfen, ohne eine Deformation zu erleiden. Der Bruch ist muschlig, und die vollkommene basische Spaltbarkeit zeigt Perlmutterglanz. In frisch geöffneten kleinen Drusenräumen sind die Krystalle zuweilen vollkommen farblos und durchsichtig mit diamantähnlichem Glanze, sie gleichen alsdann etwas dem Anglesit. Dem Lichte ausgesetzt nehmen die farblosen Krystalle die gewöhnliche blassgelbe Farbe des Jodyrits an, die Farbe wird alsdann bei weiterer Einwirkung des Lichtes nicht mehr geändert. Der Strich ist heller gelb mit einem Stich in's Grüne; er ist glänzender und leicht von dem Papier zu entfernen.

Optisch ist das Mineral einaxig, mit schwacher positiver Doppelbrechung. Die tafelförmigen Krystalle und Spaltblättchen, welche sich ungemein leicht verbiegen, zeigen im parallelen Lichte eine undulöse Auslöschung und im convergenten ein Axenbild, das oft gestört ist und einer zweiaxigen Figur gleicht. Wird ein Spaltstückchen unter dem Mikroskope verschoben, so ändert sich die Interferenzfigur fortwährend. Versuche, Aetz- und Schlagfiguren an den Spaltblättchen zu erzielen, waren nicht von Erfolg, auch konnte an keinem der Krystalle Pyroelektricität nachgewiesen werden.

Die physikalischen Eigenschaften des Jodyrit werden beträchtlich modificirt durch eine geringe Menge Kupferjodür; wie schon im Vorausgehenden (S. 458) dargelegt, kann man annehmen, dass das Kupfer als $4AgJ.CuJ$ (Miersit) zugegen ist, in inniger Verwachsung mit dem Jodyrit.

Krystallographische Eigenschaften. Mehrere Krystalle wurden gemessen, doch konnten keine zuverlässigen Werthe erhalten werden, da nur sehr wenige Flächen gut ausgebildet waren und die Krystalle überdies so leicht verbogen werden. Die Krystalle sind von zweierlei Habitus:

a) Hexagonale Tafeln oder kurze Prismen mit den Formen $c\{111\}$, $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$ und zuweilen einer schmalen hexagonalen Pyramide nahe der Position $i\{5\bar{1}\bar{1}, \bar{1}11\} = \{20\bar{2}1\}$, wenn sie als Pyramide I. Ordnung gestellt wird. Die Prismen- und Pyramidenflächen sind gewöhnlich horizontal gestreift. An einem Exemplare waren die Prismen $1\frac{1}{2}$ cm im Durchmesser. Hemimorphe Entwicklung wurde an keinem dieser Krystalle beobachtet.

b) Pseudokubische Krystalle von tetraëdrischem Habitus bestehen aus vier einfachen rhomboëdrischen Krystallen in Zwillingungsverwachsung. Fig. 1, Tafel XII zeigt einen solchen zusammengesetzten Krystall und Fig. 2 den obersten der vier einfachen Krystalle in paralleler Stellung. Diese Krystalle können am Goniometer nicht von Marshit und Miersit unterschieden werden, sie sind in der That mimetische Krystalle von Jodyrit mit genau denselben äusseren Formen wie Miersit und Marshit.

Die Zwillingungsfläche ist $e\{10.1.1\}^1) = \{30\bar{3}4\}$, dieselbe wie nach vom Rath²⁾ an Krystallen des Jodyrit von New Mexico. Dieser erwähnt, dass drei Individuen oft um einen centralen Krystall angeordnet sind; da an diesen Krystallen die Form $i\{\bar{1}11\} = \{0\bar{2}\bar{2}1\}$ vorherrschte, so war die Zwillingungsbildung schon durch einspringende Winkel zu erkennen. Bei den hier beschriebenen Krystallen ist $e\{111\}$ an den zusammengesetzten Zwillingen vorherrschend und entspricht dem regulären Tetraëder. Die schmalen Flächen von $g\{55\bar{4}\} = \{03\bar{3}2\}$ und $f\{7\bar{2}\bar{2}\} = \{30\bar{3}4\}$ entsprechen den Flächen des Würfels und des zweiten Tetraëders, zwei Flächen von g und drei von f fallen zusammen. Diese zusammengesetzten Zwillinge zeigen keine einspringenden Winkel.

Die an den pseudokubischen Krystallen gemessenen Winkel sind nicht besonders gut, doch stimmen sie hinlänglich mit jenen wirklich kubischer Krystalle überein. Es muss bemerkt werden, dass die von Zepharovich an künstlichen Krystallen gemessenen Winkel ein wenig nach der einen Richtung von kubischen Winkeln abweichen, während die Messungen Des Cloizeaux's und Seligmann's³⁾ eine ebensolche Abweichung nach der anderen Seite zeigen, wie dies aus nachstehender Zusammenstellung zu ersehen ist.

	Seligmann:	Kubischer Winkel:	Zepharovich:
$c : e\{10.1.1\}$	$35^{\circ}14'$	$od = 35^{\circ}46'$	$35^{\circ}22'$
$c : g\{55\bar{4}\}$	$54\ 42$	$oa = 54\ 44$	$54\ 50$
$c : f\{7\bar{2}\bar{2}\}$	$70\ 30\frac{1}{2}$	$oo = 70\ 32$	$70\ 36$
$c : c_1$	$409\ 32$	$oo = 409\ 28$	$409\ 46$
$g : g_1$	ausspringend $8'$	0	einspringend $24'$

1) Die Indices werden bedeutend einfacher, wenn $g\{100\} = \{10\bar{1}1\}$ genommen wird; die Zwillingsebene wird alsdann $\{110\}$.

2) F. A. Genth und G. vom Rath, diese Zeitschr. 1885, 10, 473.

3) Diese Zeitschr. 1882, 6, 229.

Die zusammengesetzte Natur dieser Krystalle zeigt sich sehr gut bei Untersuchung im polarisirten Lichte an Spaltstücken parallel von Flächen des Pseudotetraëders. Im parallelen Lichte zeigen diese ein dunkles gleichseitiges Dreieck umgeben von schmalen Säumen, welche parallel den Seiten des Dreieckes auslöschen und sich entgegengesetzt dem Quarz in derselben Richtung verhalten. Im convergenten Lichte zeigt der dreiseitige Antheil im Centrum des Gesichtsfeldes die gewöhnliche einaxige Figur des Jodyrit, während die Ränder einaxige Büschel zeigen, welche zu einer ausserhalb des Gesichtsfeldes liegenden Axe gehören. Meistens ist indessen diese Structur polysynthetisch, und dasselbe Fragment zeigt im parallelen polarisirten Lichte mehrere dunkle dreiseitige Antheile und zahlreiche Lamellen in drei Richtungen, von denen alle gleichgerichtet durch den ganzen Krystall hindurch gleichzeitig auslöschen.

Diese zusammengesetzten Krystalle des Jodyrits sind ferner verzwillingt nach einer Fläche, zuweilen auch nach zwei Flächen des Pseudotetraëders, gerade wie die Krystalle von Marshit und Miersit. Demnach sind häufig einspringende Winkel von ungefähr $45^{\circ} 48'$ ($= oa$)¹⁾ zu beobachten, und die schmalen, dem Würfel entsprechenden Flächen sind tief gefurcht und gestreift. Infolge dieser starken Streifung war es nicht möglich, zu bestimmen, ob der sehr kleine Winkel gg_1 (Fig. 4, Taf. XII) ein- oder auspringend ist, und so zu entscheiden, ob die Messungen von Zepharovich oder die von Seligmann der Wahrheit näher kommen²⁾.

Die pseudokubischen Krystalle von Jodyrit des Typus b weichen bedeutend von den ebenfalls pseudokubischen Krystallen des Zinnkies (siehe die nächst folgende Abhandlung S. 468 f.) ab; diese sind ebenfalls verzwillingt nach einer Pseudotetraëderfläche. Die Jodyritkrystalle waren ursprünglich wirklich regulär und sind nun Paramorphosen von Jodyrit nach der regulär tetraëdrischen Modification des Silberjodids. Hier ist die Zwillingsbildung das Resultat der pseudokubischen Symmetrie, während beim Stannin die Zwillingsbildung ganz augenscheinlich die Ursache der Pseudosymmetrie ist. Die Verhältnisse beim Jodyrit sind ähnlich wie bei vielen kubischen Mineralien, welche optische Anomalien aufweisen, die bei höherer Temperatur verschwinden, z. B. Boracit, Leucit, Christobalit etc. Beim Jodyrit sind indessen beide Arten von Krystallen unabhängig vorkommend bekannt. Die

1) Wenn f und g in derselben Zone $[2\bar{1}\bar{1}, 444]$ oder $[40\bar{1}, 444]$ zugegen sind, so ist der Winkel $fg_1 = 46^{\circ} 40'$ oder $45^{\circ} 30\frac{1}{2}'$, je nachdem die Winkel von Zepharovich oder Seligmann genommen werden.

2) Berücksichtigt man die Thatsache, dass die c -Axe des Jodyrits sich mit zunehmender Temperatur verkleinert, bevor der Uebergang in die kubische Modification stattfindet, so scheint es wahrscheinlich, dass Zepharovich's Winkel die genaueren sind, da mit wachsender Temperatur sie sich nach und nach denen der kubischen Krystalle nähern.

Jodyritkrystalle des Typus a müssen sich gebildet haben bei einer Temperatur unter 446^0 (Atmosphärendruck vorausgesetzt), während jene vom Typus b über dieser Temperatur entstanden sind. Es mag bemerkt werden, dass die Structur des zusammengesetzten Krystalles von Jodyrit (Fig. 4, Taf. XII) identisch ist mit jener von Eulytinkrystallen, welche Bertrand beschrieben hat¹⁾ und noch mehr mit Figuren, welche Lewis giebt²⁾.

Verhalten beim Erhitzen. Die Umwandlung, welche das Jodsilber bei etwa 446^0 C. erleidet, ist altbekannt. Talbot (1838)³⁾ beobachtete zuerst, dass beim Erwärmen eines Häutchens von Silberjodid die Farbe von blass schwefelgelb in ein lebhaftes Gelb übergeht; zahlreiche Beobachter⁴⁾ haben seitdem nachgewiesen, dass die blassgelbe Modification, welche bei gewöhnlicher Temperatur besteht, doppeltbrechend und hexagonal ist, und dass mit einer Zunahme der Temperatur die Krystalle eine Contraction in der Richtung der Hauptaxe erleiden und in den Richtungen senkrecht dazu eine Ausdehnung, während das Totalvolum der Krystalle sich vermindert. Wenn die Temperatur etwa 446^0 C. erreicht, so tritt plötzlich eine schnelle Contraction ein von beträchtlicher Grösse, welche begleitet wird von einer Aenderung der Farbe, der Wärmecapacität, der elektrischen Leitfähigkeit und der optischen Refraction, und es entsteht eine dichtere, isotrope reguläre Modification des Jodsilbers. Dieselbe Umwandlung geht vor sich bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Druck von 3000 kg per qcm. Die Umwandlung ist reversibel: bei Verminderung der Temperatur oder des Druckes erscheint die blassgelbe hexagonale Modification wieder.

Erhitzt man ein Spaltblättchen unter dem Mikroskope, so findet bei einer bestimmten Temperatur eine plötzliche Aenderung der blassgelben Farbe in ein lebhaftes Orangegelb statt, und das Blättchen wird gleichzeitig optisch isotrop. Beim Abkühlen erscheint die blassgelbe Farbe plötzlich wieder und die Platte wird doppeltbrechend. War die Platte über diese kritische Temperatur erhitzt, so ist sie dann wolzig und zeigt nun nicht mehr die vollkommene Spaltbarkeit, noch die einaxige optische Figur, da sie nun aus einem Aggregate verschieden orientirter Krystalle von Jodyrit besteht.

Bei noch höherer Temperatur wird die Farbe ziegelroth und die Substanz schmilzt zu einer tiefrothen Flüssigkeit, welche im reflectirten Lichte beinahe schwarz ist und sich als Häutchen unter dem Deckglase ausbreitet.

1) Bull. Soc. Min. de France 1884, 4, 64; ref. diese Zeitschr. 6, 294; vergleiche übrigens R. Brauns, Die optischen Anomalien der Krystalle, 1891, S. 333.

2) Treatise on Crystallography, Cambridge 1899, S. 478.

3) H. F. Talbot, Phil. Mag. 1838, 12, 238.

4) Fizeau (1867), Wernicke (1874), Rodwell (1874, 1876), Lehmann (1877), Bellati und Romanese (1882), Kohlrausch (1882), Mallard und Le Chatelier (1883—85), Schwarz (1892).

Beim Wiederabkühlen wird die Masse wieder isotrop, während die Farbe allmählich von ziegelroth in lebhaft gelb übergeht, dann folgt plötzlich eine Umwandlung in die blassgelbe doppeltbrechende Modification und man sieht die Grenze zwischen beiden schnell über das Gesichtsfeld hinwegschreiten. Das Präparat zeigt dann ein Aggregat leistenförmiger Krystalle, oft von ziemlicher Grösse, mit leuchtenden Polarisationsfarben. Die längere Richtung der leistenförmigen Krystalle ist senkrecht zu der Hauptaxe der Jodyritkrystalle. Mit Hülfe des Mikrospektroskopes ist zu erkennen, dass die Umwandlung beim Abkühlen begleitet wird von einer plötzlichen Zunahme der Länge des blauen Endes des Spectrums.

IV. Beziehungen der beschriebenen Mineralien zu einander und zu anderen.

Wie oben auseinandergesetzt, sind Marshit und das kubisch-tetraëdrische Silberjodid isomorph. Das letztere ist im reinen Zustande nur über 146° stabil, enthält es aber eine gewisse Menge Kupfer (3,6 % würde die Formel $4AgJ.CuJ$ erfordern), so ist es auch bei gewöhnlicher Temperatur beständig und ist dann hinlänglich verschieden, um den besonderen Namen Miersit dafür zu rechtfertigen. Grössere Mengen Kupfer können zugegen sein in isomorpher Mischung mit Marshit, während ein Ueberschuss von Silberjodid bei gewöhnlicher Temperatur als Jodyrit in inniger Verwachsung mit Miersit vorhanden ist.

Silberjodid scheint ferner noch in einer dritten Modification zu existiren und deshalb trimorph zu sein. Diese ist holoëdrisch kubisch, isomorph mit den Gliedern der Kerargyritgruppe, und wird repräsentirt durch das AgJ im Jodobromit ($2AgCl.2AgBr.AgJ$) und in kleineren Mengen im Kerargyrit, Embolit und Bromargyrit. Es mag erwähnt werden, dass ein dem Jodobromit ähnliches Mineral¹⁾ in Broken Hill und in Chañarcillo in Chile sich findet. An beiden Localitäten ist es gewöhnlich begleitet von Jodyrit und besteht aus Kubooktaëdern von hell orangegelber Farbe, welche am Lichte bald in ein dunkles Grün übergeht. Die Krystalle sind durchscheinend und so zähe und geschmeidig, dass keine Fragmente zur optischen Untersuchung abgebrochen werden können, ohne dieselben zu verbiegen. Härte = $2\frac{1}{2}$. Keine deutliche Spaltbarkeit. Reactionen erweisen die Gegenwart von Silber, Jod, Brom und Chlor, alle in beträchtlicher Menge.

Die Eigenschaften der drei Modificationen sind in der folgenden Tabelle zum Vergleiche zusammengestellt:

1) Eine Analyse und ausführliche Beschreibung derselben wird später publicirt werden. Das Mineral ist schon vor langer Zeit als kubisches Silberjodid beschrieben von A. Dufrénoy, *Traité de Minéralogie* 1856, 2. edit., 3, 452, 460.

	Jodyrit	Miersit	Jodobromit
System	rhomboëdrisch	kubisch	kubisch
Klasse	hemimorph	tetraëdrisch	holoëdrisch
Zwillingsebene	eine Rhomboëderfl.	eine Tetraëderfläche	nicht verzwilligt
Spaltbarkeit	vollkommen basisch	vollkomm. dodekaëdr.	undeutl. oktaëdr. ?
Optisch	einaxig	isotrop	opt. anomal ?
	$cg = 54^{\circ} 42' \text{ od. } 54^{\circ} 50'$	$oa = 54^{\circ} 44'$	$oa = 54^{\circ} 44'$

In Wirklichkeit existiren diese drei Modificationen des Silberjodids nur als Mineralien in isomorphen Mischungen, beeinflusst von dem Masseneffect der anderen Substanzen, oder in bestimmten Molekularverbindungen. Ob dieselben identisch sind mit den drei Modificationen, welche G. F. Rodwell¹⁾ angiebt, mag dahingestellt sein.

Die mögliche Existenz von zwei kubischen Modificationen einer Silberjodid enthaltenden Verbindung ist oben (S. 458) gefolgert worden aus dem Verhalten von Gemengen von Silberjodid und Kupferjodür beim Erhitzen. Sie sind möglicherweise verwandt mit den zwei kubischen Modificationen der Mischkrystalle von Ammoniumchlorid, -bromid und -jodid von O. Lehmann²⁾, welche aber, wie Arzruni³⁾ bemerkt, noch nicht ausser jedem Zweifel sind.

Lehmann⁴⁾ hat festgestellt, dass die kubische Modification des Silberjodids, welche über 446° beständig ist, in Oktaëdern krystallisirt und mit Kerargyrit isomorph ist; nach den vorliegenden Beobachtungen indessen würde diese Modification die tetraëdrisch-kubische sein, welche isomorph mit Marshit ist.

Wie oben erwähnt (S. 464), besteht ein naher Zusammenhang zwischen den Winkeln des Jodyrits und den Winkeln eines kubischen Krystalles, und zwischen Miersit und Jodyrit ist noch eine weitere Uebereinstimmung in der Entwicklung der Krystalle. Einige Krystalle des Miersit haben den Habitus von hemimorph-rhomboëdrischen Krystallen des Jodyrits, während bei dem Jodyrit Typus b der Habitus wieder identisch mit dem des Miersits ist. Diese nahen Beziehungen zeigen, dass eine Aehnlichkeit in der krystalinischen Structur⁵⁾ dieser Substanzen vorhanden sein muss, wie dies öfters bei dimorphen Mineralien der Fall ist, z. B. bei Zinkblende und Wurtzit,

1) Proc. Roy. Soc. 1874, **23**, 408; Phil. Trans. 1883, **173**, 4434.

2) Diese Zeitschr. 1885, **10**, 321; Molekularphysik 1888, **1**, 792.

3) Physik. Chemie der Krystalle 1893, S. 321.

4) Diese Zeitschr. 1877, **1**, 492; Molekularphysik 1888, **1**, 466.

5) Verwandte Arten der Atomgruppierung des Silberjodids in der rhomboëdrischen und der kubischen Modification nahm W. J. Sollas an: Proc. Roy. Soc. 1898, **63**, 289. Ref. diese Zeitschr. **32**, 284.

Orthoklas und Mikroklin. In solchen Fällen hat bekanntlich Mallard¹⁾ die wesentliche Gleichheit dieser Mineralpaare angenommen, dasjenige von höherer Symmetrie als das Resultat submikroskopischer Zwillingsbildung desjenigen von niederer Symmetrie. Auf gleiche Weise können Krystalle von Jodyrit des Typus b durch wiederholte Zwillingsbildungen Anlass geben zu isotropen Krystallen, welche identisch mit Miersit sind; doch würde hier, wie bei der Zinkblende, die vollkommene Spaltbarkeit nach dem Dodekaëder schwer zu erklären sein, ausser es wäre eine Theilbarkeit parallel den Zwillingssebenen c des Jodyrits, welche in den zusammengesetzten Krystallen in ihrer Richtung mit den Flächen des Rhombendodekaëders zusammenfallen.

In der ersten Beschreibung der Jodyritkrystalle durch Des Cloizeaux bemerkt derselbe, dass in den Winkeln eine sehr nahe Beziehung zu denen des Greenockit zu erkennen sei. Diese Beziehung kann aber auch noch auf andere Mineralien ausgedehnt werden, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist.

			$a : c$	Spaltbarkeit:
Jodyrit	AgJ	$\left. \begin{array}{l} \text{Hemimorph-} \\ \text{rhomboëdrisch,} \\ \text{optisch +.} \end{array} \right\}$	4 : 0,8496	c vollkommen
Wurtzit	ZnS		4 : 0,8475	$a c$
Greenockit	CdS		4 : 0,8409	$a c$
Zinkit	ZnO		4 : 0,8409	c vollkommen

Diese Mineralien werden von F. Rinne²⁾ in den »Magnesiumtypus« seiner Isotypen gestellt; andere Glieder sind Magnesium ($c = 0,8495$), Rothnickel ($c = 0,8494$), Eis ($c = 0,8085$), Tridymit ($c = 0,8265$), Bleijodid ($c = 0,8379$) und viele andere, welche alle chemisch sehr einfache Substanzen sind. Einige derselben sind dimorphe und bilden noch eine parallele Reihe.

Miersit	$(Ag,Cu)J$	$\left. \begin{array}{l} \text{Tetraëdrisch-kubisch.} \\ \text{Zwillinge nach einer Tetraëderfläche.} \\ \text{Vollkommene Spaltbarkeit n. Dodek.} \end{array} \right\}$
Zinkblende	ZnS	
Marshit	CuJ	

Nantokit³⁾ ($CuCl$) gehört wahrscheinlich zu dieser Reihe. Zahlreiche andere Substanzen krystallisiren sowohl kubisch als rhomboëdrisch (z. B. Diamant und Graphit), sie scheinen aber nicht zu dieser Reihe zu gehören.

Aus der obigen Zusammenstellung ist ersichtlich, dass dieselbe Beziehung zwischen Jodyrit und Miersit stattfindet, wie zwischen Wurtzit und Zinkblende.

1) Bull. soc. min. d. Fr. 1882, 5, 244 f. (Ref. diese Zeitschr. 9, 398); Ann. d. Mines 1876 (7), 10, 457 (Ausz. diese Zeitschr. 1, 309).

2) N. Jahrb. f. Min. etc. 1894, 1, 4; 1897, 2, 4. Zeitschr. f. physik. Chem. 1895, 16, 529; Ref. diese Zeitschr. 26, 636; 31, 647.

3) Die kubische Spaltbarkeit, welche Breithaupt angiebt, bedarf der Bestätigung.

Hemimorph- rhomboëdrisch:	Tetraëdrisch- kubisch:	Holoëdrisch- kubisch:
Jodyrit	Miersit	Jodobromit
Wurtzit	Zinkblende	(Schalenblende) ?

In Bezug auf die krystallographischen Eigenschaften ist dies ein vollkommenes Beispiel einer isodimorphen (vielleicht sogar isotrimorphen) Gruppe, aber die einzige chemische Beziehung, welche zwischen Zinkblende und Silberjodid existirt, ist die, dass ihre einfachsten denkbaren Moleküle aus zwei Atomen bestehen. Isomorphe Ersetzung¹⁾ findet nicht statt, und augenscheinlich ist auch keine Beziehung ihrer Molekularvolumina vorhanden. Isomorphe Vertretung hat aber statt bei Miersit und Marshit und bei Jodobromit und Kerargyrit, bei ersteren bezüglich der Metalle, bei letzteren der Halogene.

4) Mentzel hat Jod in einer Cadmium-haltigen Zinkblende von Schlesien gefunden. Ann. des Mines 1829 [II], 5, 324; cf. Dana, System, 1892, 164.



XXI. Krystallisirter Zinnkies von Bolivia¹⁾.

Von

L. J. Spencer in London, mit Analysen von G. T. Prior.

(Hierzu Taf. XII, Fig. 3—7.)

Historisches und Einleitung. Ueber die Krystallform dieses ziemlich seltenen Minerals ist nur sehr wenig bekannt geworden, da es an den wenigen Localitäten, wo es beobachtet wurde, gewöhnlich nur in derben Massen auftritt. Es sind zwar einige im Folgenden zusammengestellte Ansichten bezüglich der Symmetrie der Krystalle ausgesprochen worden, doch hat bisher keine complete Untersuchung von Krystallen ausgeführt werden können.

4. Rhombisch. Haüy schloss (1822)²⁾ aus der Untersuchung von Spaltungsstückchen aus Cornwall, dass die Primitivform ein gerades rhombisches Prisma sein könne.

2. Kubisch. Haidinger (1825)³⁾ erwähnt cornische Krystalle, welche augenscheinlich die Form von Würfeln haben, deren Flächen aber, da sie ganz matt waren, keine Messungen erlaubten. Das derbe Material schien eine Spaltbarkeit nach Würfel- und Dodekaëderflächen zu besitzen. (Weitere cornische Stanninkrystalle werden S. 478 erwähnt werden.)

3. Kubisch-tetraëdrisch. Es wurde öfters angenommen, dass der Zinnkies ein zinnhaltiges Fahlerz sei und folglich auch dieselbe Krystallform wie dieses besitze. Es scheint, dass Breithaupt (1830)⁴⁾ es war, welcher dem Mineral diesen Platz im Systeme anwies und die entsprechende Symmetrie annahm.

Später erwähnte Breithaupt (1866)⁵⁾ grosse Triakistetraëder von Peru, welche aber in der Folge als Fahlerz erkannt wurden⁶⁾.

1) Aus dem »Mineralogical Magazine« 1901, **13**, 54 vom Verf. mitgetheilt.

2) *Traité de Minéralogie* 1822, 2. ed., **4**, 470.

3) *English Translat. of Mohs' Mineralogie* 1825, **3**, 463.

4) Uebersicht d. Mineral-Systems 1830, 75. Vollständ. Char. d. Mineral-Systems 3. Aufl., 1832, 275.

5) *Berg- u. Hüttenmänn. Zeitung* 1866, **25**, 481; *Mineral. Studien* 1866, 402.

6) A. W. Stelzner, *Zeitschr. d. d. geolog. Ges.* 1897, **49**, 75; Ref. diese Zeitschr. **32**, 189. Dana's System 1892, 83.

G. vom Rath erwähnte 1884¹⁾ einen ähnlichen Krystall als in der Sammlung des Herrn Bement in Philadelphia befindlich. Gelegentlich eines Besuches in London im December 1899 theilte mir jedoch Herr Bement mit, dass dieser Krystall sehr undeutlich und nicht mehr als Zinnkies zu betrachten sei.

Vor nicht langer Zeit beschrieb Stelzner²⁾ krystallisirten Zinnkies von Potosi in Bolivia. Die Krystalle, 5 mm im Querschnitte, zeigen die kubischen Formen $+o\{111\}$ und $-o\{1\bar{1}1\}$, mit untergeordneten $d\{110\}$, $a\{100\}$ und $x\{hkk\}$. Doch scheint er keine goniometrischen Messungen gemacht zu haben. Die Krystalle gaben vor dem Löthrohre Reactionen des Stannins; eine quantitative Analyse wurde von dem begleitenden derben Mineral ausgeführt. Diese Krystalle, die deutlichsten der bis jetzt beschriebenen, sind nach Stelzner sehr häufig aus Subindividuen aufgebaut, was die Meinung bestätigt, dass sie nur pseudokubisch, wie die in vorliegender Arbeit beschriebenen, sind.

4. Tetragonal-skalenoëdrisch. Kenngott³⁾ (1849) betrachtete den Stannin als zinnführenden Kupferkies und bemerkte, dass Haidinger's Würfel ebenso als tetragonal betrachtet werden könnten, von derselben Symmetrie wie der Kupferkies. Diese Ansicht wurde von Delafosse⁴⁾ vertreten.

Von allen diesen aufgestellten Symmetrietypen ist der dritte — kubisch-tetraëdrisch — der jetzt allgemein für das Mineral angenommene. Es wird indessen gezeigt werden, dass die Krystalle in Wirklichkeit zu dem vierten Typus, nämlich dem tetragonal-skalenoëdrischen gehören, dass aber durch Zwillingbildung die Symmetrie pseudokubisch-tetraëdrisch wird.

Das Stück (Brit. Mus. Nr. 84686), welches Krystalle für die gegenwärtige Untersuchung geliefert hat, stammt von der San José Mine bei Oruro, Bolivia; es wurde von Sir W. Martin Conway im Jahre 1898 auf seiner bolivianischen Expedition erworben und mit anderen bolivianischen Stücken⁵⁾ dem Museum geschenkt.

Das Stück besteht aus radialen Gruppen prismatischer Krystalle von Mispickel, auf welchen einige glänzende Krystalle von Andorit und Pyrit sitzen. Auf allen diesen Mineralien sitzt der Stannin als krystallinische Kruste und in einzelnen Krystallen. Als eine letzte Krustenbildung erscheinen winzige weisse Kügelchen eines unbestimmten Minerals.

1) Verh. Ver. Rheinl. Bonn 1884, **41**, 296; vergl. Stelzner, l. c. **49**, 75.

2) Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1897, **49**, 97, 131; Stelzner's Krystalle wurden zuerst erwähnt in Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1892, **44**, 531. Vergl. Ref. diese Zeitschrift **24**, 198.

3) Min. Untersuch. 1849, **1**, 41; Kenngott, Uebersicht (1844—49), 1852, 237.

4) Nouveau Cours de Minéral. 1860, **2**, 416.

5) Ein Bericht über diese Collection wird als Appendix zu Sir Martin Conway's Buch »Bolivian Andes« veröffentlicht worden.

Das Vorkommen von krystallisirtem Zinkkies ist schon früher erwähnt worden von d'Orbigny¹⁾, aber die einzige Auskunft die er davon giebt, ist: »On n'exploite à Oruro qu'un riche filon d'étain du sommet de la montagne; filon composé d'étain sulfuré presque pure, souvent cristallisé.«

Krystallographische Untersuchung. Die Krystalle haben einen mittleren Querschnitt von 4 bis 4,5 mm, der grösste von 3 mm. Viele derselben sind in den Krusten zu unregelmässigen Aggregaten zusammengehäuft, theilweise eingewachsen und sind daher sehr schwer zu entziffern. Diejenigen dagegen, welche isolirter sitzen, zeigen deutlich die Formen der Fig. 5, Tafel XII; sie haben das Aussehen kubischer Krystalle, aber bei genauerer Untersuchung erkennt man, dass dieselben zusammengesetzt sind. Die Flächen sind gewöhnlich gestreift und rauh und geben am Goniometer mehrfache Bilder. Eine erste Reihe approximativer Messungen war nicht gut genug, um die Winkel von denen kubischer Krystalle zu unterscheiden, doch wurde gleichzeitig beobachtet, dass die Streifungen und sonstige Beschaffenheit der Flächen nur mit tetragonal-skalenoëdrischer Symmetrie vereinbar sind. Eine zweite Reihe von Messungen mit grösster Sorgfalt an dem besten Krystalle angestellt, ergab, dass die Winkel mit tetragonalen, aber nicht mit kubischer Symmetrie übereinstimmen.

Der geneigtflächige hemiëdrische (skalenoëdrische) Charakter tritt nicht sehr hervor und wurde anfänglich gar nicht bemerkt²⁾, aber bei eingehender Untersuchung können die Differenzen in den benachbarten Oktanten leicht bemerkt werden (s. Fig. 3—6). In den abwechselnden (positiven) Oktanten sind die Flächen von $p\{111\}$ und $n\{112\}$ glänzend und eben und die Kanten scharf, während in den anstossenden (negativen) Oktanten p und n durch grössere aber rauhe Flächen repräsentirt werden. Die grössere Ausdehnung der Flächen von n verursacht, dass die in den negativen Oktanten auftretenden Vertiefungen (s. Fig. 5) sehr seicht sind in Folge des Zurücktretens oder Fehlens der Flächen $c\{001\}$.

Die an den gemessenen Krystallen beobachteten Formen³⁾ sind hier zusammengestellt, sie finden sich mit Ausnahme von a , d , t , u , an allen Krystallen wohlentwickelt.

$c\{001\}$. Glänzend und eben. An Krystallen, welche theilweise einfach sind, tritt sie als ziemlich grosse Fläche auf (Fig. 3), in Zwillings-

1) Voyage dans l'Amérique méridionale 1826—1833, 3, 3e Partie, géologie, 1842, 429. Stelzner hat dieses Vorkommen angezweifelt (l. c. S. 86), aber ohne hinlängliche Gründe.

2) Die für die vorläufige Mittheilung in Sir Martin Conway's Buch »Bolivian Andes« gezeichneten Figuren zeigen die Krystalle holoëdrisch.

3) Die angenommenen Buchstaben sind die von Dana (System 1892) für Kupferkies gebrauchten. Da diese Formen völlig analog mit jenen des Kupferkieses sind, so müssen + und — wahrscheinlich vertauscht werden.

gruppen dagegen ist sie nur als kleine Fläche vorhanden, welche die tiefen Gruben bildet (Fig. 5).

$a\{100\}$ giebt sich meist nur als Streifung auf $z\{201\}$ zu erkennen, aber an Krystallen eines Handstückes (beschrieben S. 477 f.) tritt sie als eine glänzende schmale Fläche an der Kante $[xz]$ auf.

$m\{110\}$. Glänzend, aber gewöhnlich stark gestreift infolge oscillatorischer Combination mit $+p\{111\}$ und $-p\{1\bar{1}1\}$. Die Zwillingsbildung macht m zur wichtigsten Form an den Krystallen.

$e\{101\}$. Glänzend, horizontal gestreift.

$z\{201\}$. Horizontal stark gestreift, die Streifen reflectiren Reflexbilder von $e\{101\}$ und $a\{100\}$.

$+d\{114\}$. Sehr schmale Fläche an der Kante zwischen $+n$ und c ; stark gestreift parallel dieser Kante. Andere Reflexe aus dieser Streifung liegen nahe den Positionen $\{229\}$ und $\{223\}$, ebenfalls im positiven Oktanten.

$+n\{112\}$. Glänzend und eben, schmal.

$+p\{111\}$. Glänzend und eben, schmal. $+p$ und $+n$ sind leicht gestreift parallel ihrer gemeinsamen Kante.

$+t\{221\}$. Nur einmal beobachtet als schmale Streifen an der Kante $[+p, m]$.

$-n\{112\}$. Matt und rauh, etwas grösser als $+n$.

$-p\{111\}$. Matt und rauh, gewöhnlich grösser $+p$, aber zuweilen auch ganz schmal.

$+u\{423\}$, sehr kleine, glänzende Fläche in der Zone $[201, 111, 021]$. An zwei Krystallen.

Es wurde etwa ein Dutzend Krystalle gemessen. Brauchbare Werthe lieferten aber nur einige wenige. Es konnten nur Theile von einfachen

	Ge- messen	Grenzen	Kanten	Be- rechnet	Kupferkies Haidinger	Entspr. kubische A
$ce = (001):(101)$	44° 30'	44° 24'—44° 38'	10	—	44° 34½'	45° 0'
$cz = (001):(201)$	63 8	62 57—63 15	7	63° 2'	63 5½	63 26
$cd = (001):(114)$	19 9	18 —20	8	19 9½	19 12½	19 28
$cn = (001):(112)$	34 44	34 16—35 4	9	34 48	34 52	35 16
$cp = (001):(111)$	54 15	54 1—54 38	19	54 16	54 20	54 44
$cm = (001):(110)$	89 57	89 54—90 2	9	90 0	90 0	90 0
$tp = (221):(111)$	16	—	1	15 57	15 55½	15 47½
$en = (101):(112)$	29 46	29 41—29 52	4	29 42½	29 45	30 0
$ee' = (101):(011)$	59 35	59 30—59 40	2	59 25	59 30	60 0
$em = (101):(110)$	60 7	60 5—60 8	4	60 17½	60 15	60 0
$pu = (111):(423)$	15 11	15 0—15 18	3	15 8½	15 9	15 13½
$mm' = (110):(110)$	90 0	89 58—90 5	5	90 0	90 0	90 0

Krystallen beobachtet werden, auch war es nicht immer leicht, die Reflexe der einzelnen Individuen auseinander zu halten. Selbst Theile von Krystallen, welche anfangs einfach schienen, zeigten bei sorgfältigster Untersuchung Zwillingslamellen. Die Ergebnisse der Messungen sind auf vor. S. unten angegeben.

Zwillinge. Die charakteristische Eigenthümlichkeit dieser Krystalle ist ihre Zwillingsbildung, welche Anlass giebt zur Entstehung pseudokubischer Formen und welche stets vorhanden ist. Die beiden Zwillingsgesetze sind:

1. Symmetrische Durchwachsungszwillinge mit $e(101)$ als Zwillings-ebene; die beiden Individuen sind in Bezug auf diese Ebene symmetrisch zu einander (nicht Drehung um eine Axe, weil den einfachen Krystallen tetragonal-sklenoëdrische, dem verzwillingten pseudokubisch-tetraëdrische Symmetrie zukommt).

2. Durchwachsungszwillinge mit der Zwillingsaxe senkrecht zu $p(111)$, ebenso Juxtapositionszwillinge (Fig. 6, Taf. XII) mit derselben Zwillingsaxe und $p(111)$ als Zusammensetzungsfläche.

Das erste Gesetz, nach welchem alle Krystalle verzwillingt sind, wird erläutert durch Fig. 4 und 5 und durch die stereographische Projection Fig. 7.

Der ideale einfache Krystall (Fig. 3) liefert mit seinem Spiegelbilde nach der Fläche (011) den Penetrationszwilling Fig. 4 und bei weiterer Spiegelung nach der homologen Fläche (101) einen Drilling, welcher vollständig in seinem äusseren Aussehen einem regulären Dodekaëder gleicht, Fig. 5. In jedem Oktanten treffen drei Flächen des tetragonalen Sphenoids $p\{111\}$ zusammen und entsprechen dem regulären Tetraëder; diese Flächen begrenzen die Kanten der steilen dreiseitigen Vertiefungen, welche von drei $n\{112\}$ -Flächen und drei Basisflächen $e\{001\}$ gebildet werden; die letzteren liegen in der Zwillingsstellung annähernd parallel den drei Flächen des Würfels. Die Prismenflächen $m\{110\}$ des einfachen Krystalles bilden die Flächen des Pseudododekaëders, dessen Kanten ersetzt sind durch V-förmige Rinnen, gebildet von den Flächen $e\{101\}$. Zufolge der häufigen Oscillation von $e\{101\}$ und $x\{201\}$ erweitern sich diese Rinnen gegen die pseudo-vierzähligen Axen zu. Jede Pseudododekaëderfläche m ist sehr nahe parallel den vier Theilen zweier e -Flächen an den entgegengesetzten Seiten der vier sie umgebenden Rinnen. Diese e -Flächen, welche zuweilen in den wirklichen Krystallen mit $\underline{m}$ fast in eine Ebene fallen, zeigen eine Streifung, welche ungefähr einen rechten Winkel (in Wirklichkeit $90^\circ 42\frac{1}{2}'$) mit der Streifung auf m bildet; und es war gerade diese Eigenschaft, welche an erster Stelle uns auf den Gedanken brachte, dass die Krystalle keine Parallelverwachsung von kubischen Subindividuen sein. Zwillinge wie Fig. 4 sind sehr selten unter dem Material, da fast stets Andeutungen eines dritten Individuums vorhanden sind. Krystalle wie Fig. 5 sind gewöhnlich und sind oft so symmetrisch und regulär entwickelt wie in der Zeichnung.

Einige Krystalle sind sogar beinahe ringsum ausgebildet, einer zeigte sechs der acht möglichen dreiseitigen Vertiefungen. Aus der Projection Fig. 7¹⁾ ist zu ersehen, dass in den zwei entgegengesetzten Oktanten XYZ und $\overline{X}\overline{Y}\overline{Z}$ die Sphenoidflächen $p\{111\}$ der drei Individuen coïncidiren, während in den zwei Oktanten $\overline{X}\overline{Y}Z$ und $X\overline{Y}Z$ alle drei Flächen von $p\{111\}$ getrennt sind; in jedem der noch übrig bleibenden vier Oktanten coïncidiren zwei Sphenoidflächen, während die dritte getrennt ist. Jeder Pol m des Pseudododekaëders coïncidirt nahezu mit zwei Polen e , ausgenommen in den Positionen (101) und (011), wo nur ein einziger Pol e existirt. Trotz der Annäherung an kubische Symmetrie ist aus der Projection zu ersehen, dass doch nur eine einzige Symmetrieebene in der ganzen Gruppe von drei Krystallen vorhanden ist.

Folgende Winkel entsprechen den beobachteten und den berechneten (aus $ee = 44^{\circ}30'$), wenn die Krystalle verzwillingt sind nach $e(101)$ und (011).

	Berechnet:	Gemessen:
$p\overline{p} = p\overline{p}$	$4^{\circ}38\frac{1}{4}'$	$\left. \begin{array}{l} 4^{\circ}29', 4^{\circ}29', 4^{\circ}24', 4^{\circ}10', 4^{\circ}10', \\ 4^{\circ}6', 4^{\circ}5', 53', 35' \end{array} \right\}$
$p\overline{p}$	$1\ 37\frac{1}{2}$	
$c\overline{c} = c\overline{c}$	$\left\{ \begin{array}{l} 89\ 0 \\ 94\ 0 \end{array} \right\}$	Zahlreiche Ablesungen zwischen den Grenzen $89^{\circ}14'$ und $90^{\circ}33'$
$c\overline{c}$	$89\ 59$	
$m\overline{e} = \overline{m}e = \text{etc.}$	$0\ 52$	
$e\overline{e} = e\overline{e}$	$2\ 0$	
$e\overline{e}$	$1\ 25\frac{1}{2}$	$4^{\circ}27'$

Die gemessenen und berechneten Winkel sind nicht in vollkommener Uebereinstimmung. Die Reflexe sind oft mehrfach und nicht sehr gut, ferner war es nicht immer möglich zu erkennen, zu welchem Individuum die verschiedenen Reflexe gehören, speciell dann, wenn die Krystalle noch weiter verwickelt sind durch Zwillingbildung nach dem zweiten Gesetze.

Es war nicht möglich, zu unterscheiden zwischen $c\overline{c}$ (oder ce) und $c\overline{c}$ oder zwischen $p\overline{p}$ (oder $p\overline{p}$) und $p\overline{p}$. Nur an einem Krystalle konnten mehr als einer der Winkel $p\overline{p}$ etc. im selben Oktanten mit einiger Genauigkeit gemessen werden. Die Resultate waren $4^{\circ}10'$ und $4^{\circ}6'$. In derselben Höhlung wurden die Winkel zwischen den drei c -Flächen gemessen zu $90^{\circ}33'$, $90^{\circ}30'$, $90^{\circ}22'$ und in einem anderen Grübchen zu $90^{\circ}32'$, $90^{\circ}26'$, $90^{\circ}12'$. Die Antheile der Ebenen von $c\{001\}$ in anliegenden Oktanten sind nie ganz

1) Der Winkel ce in der Projection wurde zu $43\frac{1}{2}^{\circ}$ angenommen anstatt zu $44\frac{1}{2}^{\circ}$, wodurch die Pole, die sonst beinahe zusammenfallen, besser auseinander treten. Die Pole des Krystalles in normaler Stellung sind angezeigt durch einfache Buchstaben, jene des Krystalles in Zwillingstellung nach (101) durch überstrichene Buchstaben wie $\overline{c}\overline{e}$, und jene des Zwillinges nach (011) durch unterstrichene wie $\underline{c}\underline{e}$ etc. Die parallelen Flächen der Unterseite sind weggelassen.

parallel, die Winkel $43'$, $25'$, $20'$ etc. wurden gemessen; selbst anscheinend einfache c -Flächen im selben Oktanten gaben zuweilen zwei scharfe Reflexe, deren Abstand zu $21'$, $22'$ etc. gemessen wurde.

Zwillinge nach dem zweiten Gesetze, bei welchem [111] die Zwillingssaxe ist, sind, obgleich häufig, doch nicht so regelmässig vorhanden, wie die Zwillinge nach dem ersten Gesetze. Das Pseudododekaëder (Fig. 5, Taf. XII), welches oben beschrieben wurde, veranlasst den Juxtapositionszwilling in Fig. 6 oder zwei Durchdringungszwillinge¹⁾. Zwillinglamellen, welche den Krystall durchsetzen, sind öfters zu beobachten. Wie aus Fig. 6 ersichtlich, sind diese Zwillinge nicht symmetrische, wie jene nach dem ersten Gesetze.

Die Berechnung der Winkel von Krystallen, welche nach dem zweiten Gesetze verzwillingt sind, wird wesentlich vereinfacht, wenn angenommen wird, dass die drei Zwillingflächen (101), (011) und (111) alle positive Indices haben²⁾, die Zwillingfläche (111) wird dann genau übereinstimmend für alle drei einfachen Individuen und die Zwillingssaxe wird streng parallel zu der Zonenaxe der pseudohexagonalen Zone, gebildet von den sechs m -Flächen. Einige Ebenen von $e\{101\}$ würden ein wenig ausser dieser pseudohexagonalen Zone sein, und bei einer Zwillingbildung nach (111) würden sie mit jeder anderen quer über diese Zone Winkel von $40^\circ 38\frac{1}{4}'$ bilden. Die entsprechenden gemessenen Werthe sind $40^\circ 43'$ und $40^\circ 40'$. Die vorherrschende Streifung auf den m -Flächen bildet in Zwillingkrystallen (Fig. 6) einen Winkel von $108^\circ 34\frac{1}{2}'$. Es war indessen unmöglich zu prüfen, ob die vier Zwillingsebenen alle positive Indices haben, und es ist leicht möglich, dass eine andere Combination von homologen Ebenen die Unregelmässigkeit zwischen den berechneten und gemessenen Winkeln, wie sie oben mitgetheilt* wurde, veranlasst hat.

Die beschriebenen pseudokubischen Gruppen erinnern an die Pseudododekaëder des Phillipsit und ebenso an die verschiedenen kubischen Mineralien mit optischen Anomalien; doch sind in diesen Fällen die Gruppierungen gewöhnlich verwickelter als die Verzwilligung nach drei tetragonalen Individuen³⁾.

Physikalische Eigenschaften. Die Farbe der Zinnkieskrystalle ist eisenschwarz, mit deutlichem metallischem oder diamantähnlichem Glanze, etwas an schwarze Zinkblende erinnernd. An einem Stücke (weiter unten beschrieben) zeigen die Krystalle eine bronzeähnliche Anlauffarbe an der Oberfläche. Das Mineral ist opak, der Strich matt schwarz. Die Krystalle sind

1) Vergleiche die Durchwachungs-dodekaëder von Argyrodit in Min. Mag. 4898, 12, 7. Ref. diese Zeitschr. 32, 267.

2) In Fig. 6, Taf. XII ist die Zwillingsebene (111).

3) Vergl. die pseudokubischen Krystalle des Jodyrit (S. 464).

nicht sehr brüchig; Härte = $3\frac{1}{2}$; Bruch halbmuschelig bis uneben; Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet¹⁾. Spec. Gew. $4,45^2)$.

Chemische Zusammensetzung. Das zur Analyse gesammelte Material bestand hauptsächlich aus gut entwickelten aufgewachsenen Krystallen, doch wurde auch etwas von dem unter den Krystallen liegenden derben Material verwendet in der Annahme, dass alles Zinnkies sei; doch enthielt das letztere etwas Andorit, was aus den Analysenresultaten vermuthet wurde und sich in der That bei einer weiteren genaueren Untersuchung des Stückes bestätigte.

Die von Herrn G. T. Prior gefundenen Analysenresultate sind unten mitgetheilt. Analyse I wurde mit 0,3678 g ausgeführt, welche mit Salpetersäure zersetzt wurden; bei II wurden 0,4215 g mit Natriumcarbonat und Schwefel geschmolzen und das Zinn in Lösung als Natriumsulfostannat erhalten; zur Schwefelbestimmung (III) wurden 0,2233 g mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat geschmolzen. Das Mittel dieser Analysen steht unter IV. Auf Germanium wurde geprüft, aber keines aufgefunden.

	I.	II.	III.	IV. Mittel:	Atomverhältn.:
<i>Cu</i>	28,58	28,54	—	28,56	0,453
<i>Fe</i>	10,95	10,90	—	10,93	0,197
<i>Sn</i>	25,52	24,90	—	25,21	0,213
<i>Sb</i>	3,54	3,88	—	3,71	0,034
<i>Pb</i>	2,02	2,09	—	2,06	0,010
<i>Ag</i>	0,94	0,82	—	0,88	0,008
<i>S</i>	—	—	27,83	27,83	0,874
				99,18	

Das Atomverhältniss von *Sb*, *Pb* und *Ag* ist angenähert dasjenige des Andorits nach der Formel $PbAgSb_3S_6$, und das Atomverhältniss von *Cu* : *Fe* : *Sn* zu dem des übrig bleibenden Schwefels = $0,453 : 0,197 : 0,213 : 0,814$ stimmt sehr nahe überein mit der Formel des Zinnkieses Cu_2FeSnS_4 . Unter V ist die procentische Zusammensetzung des Zinnkieses wiedergegeben nach Abzug von Sb_2S_3 , PbS und Ag_2S . Columnne VI giebt die berechneten Werthe, welche die Formel Cu_2FeSnS_4 erfordert.

	V.	VI. Cu_2FeSnS_4
<i>Cu</i>	31,52	29,54
<i>Fe</i>	12,06	13,04
<i>Sn</i>	27,83	27,65
<i>S</i>	28,59	29,80
	100,00	100,00

1) Cornische Zinnkieskrystalle scheinen eine Spaltbarkeit zu besitzen, s. S. 468, 479.

2) Berechnet aus dem spec. Gew. des analysirten Materials (4,52) nach Abzug von 8,58 % Andorit (spec. Gew. 5,35).

Diese Analyse, die erste, welche an krystallisirtem Material angestellt wurde, bestätigt demnach die bisher für dieses Mineral gegebene Formel, nämlich Cu_2FeSnS_4 .

Diese Formel ist von den verschiedenen Autoren in sehr verschiedener Weise geschrieben worden, von welchen nur die folgenden zwei angeführt werden sollen: $Cu_4SnS_4 + Fe_2SnS_4$ repräsentirt ein Orthostannat, und $CuFeS_2 + CuSnS_2$ zeigt eine mögliche Beziehung zum Kupferkies $CuFeS_2$.

Beziehungen zwischen Zinnkies und Kupferkies.

Die bemerkenswerthen nahen krystallographischen Beziehungen zwischen Kupferkies und Zinnkies mögen nun etwas ausgeführt werden. Der Typus der Symmetrie — tetragonal-skalenoëdrisch — ist für beide derselbe und die Winkel beinahe gleich. Das Winkелеlement ($ce, 004:100 = 44^\circ 30'$), welches oben für Zinnkies mitgetheilt wurde, liegt zwischen den gewöhnlich angenommenen Werthen des Kupferkieses, nämlich $44^\circ 34\frac{1}{2}'$ (Haidinger) und jenem von Fletcher¹⁾ an Freiburger Krystallen gemessenen Werthe, nämlich $44^\circ 22'$. Die Krystallformen²⁾ und der Charakter der Flächen ist ähnlich. Des Weiteren sind die Zwillingsgesetze³⁾ dieselben, einschliesslich der bemerkenswerth symmetrischen Zwillinge, von welchen nur wenige Beispiele unter den Mineralien bekannt sind. Pseudokubische Krystalle als das Resultat einer Zwillingbildung sind schon vor langer Zeit von Haidinger⁴⁾ für den Kupferkies bekannt gemacht worden, und eine seiner Figuren repräsentirt einen pseudokubischen Krystall in der Weise wiederholt verzwillingt nach $p(114)$ wie oben in Figur 6.

Soweit der krystallographische Charakter in Betracht kommt, sind Stannin und Kupferkies als praktisch identisch zu betrachten, und wie oben angegeben, ist auch eine chemische Beziehung vorhanden, wenn die Formel des Zinnkies in der Form $CuFeS_2 + CuSnS_2$ geschrieben wird (jene des Kupferkies als $CuFeS_2$). Es ist absolut gar kein Anzeichen vorhanden, um die mögliche Annahme zu unterstützen, dass die Krystalle, welche in vorliegender Abhandlung beschrieben wurden, etwa Pseudomorphosen von

1) Phil. Mag. 1882 (5), 14, 287; Proc. Cryst. Soc. 1882, 426; diese Zeitschr. 1883, 7, 334.

2) Da die Formen des Zinnkies genau analog denen des Kupferkieses sind, so sind + und — wie oben angegeben wahrscheinlich zu vertauschen; wenn dies gethan wird, so sind alle Formen des Stannins, mit Ausnahme von — $n(112)$, auch am Kupferkies bekannt.

3) Ein drittes, aber äusserst seltenes Zwillingsgesetz am Kupferkies ist repräsentirt durch ergänzende Interpenetrationszwillinge mit $m(110)$ als Zwillingfläche, dieses Gesetz wurde beim Zinnkies nicht beobachtet.

4) Memoirs Wernerian Nat. Hist. Soc. Edinburgh 1822, 4, 17, Fig. 37—44; Edinb. J. Sci. 1825, 3, Plate III, Fig. 29, 32, 34. Zwei Figuren Haidinger's sind in Fletcher's Abhandlung reproducirt (l. c.).

Stannin nach Kupferkies sein könnten; die aufgewachsenen Krystalle sind ganz scharf und homogen, und es konnte an keinem der bolivianischen Stücke auch nur eine Spur Kupferkies aufgefunden werden.

Die ebenfalls angenommene Beziehung zum Fahlerz (S. 468) erhält einigermassen eine Stütze in der Thatsache, dass die zusammengesetzten Krystalle des Stannins die Symmetrie des Fahlerzes nachahmen.

Andere krystallisirte Zinnkiese.

Oruro, Bolivia. Ausser dem oben beschriebenen Exemplare sind noch drei andere vorhanden, an welchen Krystalle von Stannin vorkommen, und welche ebenfalls von Sir Martin Conway von Oruro mitgebracht wurden. Da die Eigenschaften dieses Zinnkieses und die begleitenden Mineralien etwas abweichender Natur sind, soll eine kurze Beschreibung gegeben werden.

Das grösste Stück (Brit. Mus. Nr. 84687) besteht aus einer Matrix von derbem Quarz, Pyrit und Fahlerz, oberflächlich auf etwa 28×23 cm bedeckt mit guten Krystallen von Augelith¹⁾, Mispickel, Quarz und Pyrit zusammen mit pulverigem Kaolin und winzigen gelben Kügelchen von Cerantit (?). Auf dieser Oberfläche sitzt eine reichliche, drusige, schwarze Kruste von Stannin, aber die Form dieser winzigen Krystalle kann meistens nicht, selbst nicht unter dem Mikroskope entziffert werden. An solchen Theilen des Stückes indessen, wo der Stannin etwas gröber krystallisirt ist, kann der oben beschriebene charakteristische Zwillings leicht unterschieden werden. Kleine Hohlräume an der Rückseite des Stückes enthalten gute Krystalle von Wolfsbergit²⁾, Andorit und Stannin, die letzteren wie Fig. 5. Ein anderes Stück (Nr. 84689) besteht aus einem Aggregate von Jamesonitnadeln umkrustet von kleinen Krystallen von Pyrit und Zinnkies, die letzteren die complicirte Zwillingsbildung zeigend.

Am vierten Stücke (Nr. 84684) sind einige der Zinnkieskrystalle von ganz abweichendem Habitus. Dieses Stück stammt aus der San José Mine und ist ein grosses Stück derbes Fahlerz mit derbem Quarz und Pyrit. Ein Drusenraum ist beinahe vollständig besetzt mit Stanninkrystallen, welche eine bronzene Anlauffarbe zeigen. Sie messen nur etwa einen Millimeter im Querschnitte und bilden wirr durcheinander gewachsen eine Kruste. Die Flächen sind glänzend und ebener als jene der oben beschriebenen Krystalle. Zwei der theilweise eingewachsenen Krystalle wurden gemessen, jeder zeigt eine grosse Fläche der Form $m\{110\}$ an den Kanten umgeben von schmälern

1) Dieses ist die vierte Localität, wo das seltene Mineral Augelith aufgefunden wurde. Vergl. Min. Mag. 1898, **12**, 4; diese Zeitschr. **32**, 266.

2) Dieses ist ein neuer Fundort für das seltene Mineral Wolfsbergit (Chalkostibit), vergl. diese Zeitschr. 1897, **28**, 598. Diese Vorkommen sind beschrieben im Appendix zu Sir M. Conway's Buch »Bolivian Andes«.

Flächen $\pi\{201\}$, $a\{100\}$, $e\{101\}$ und $n\{112\}$. Sie bilden Zwillinge nach $p\{111\}$, ein Krystall ist nach zwei Flächen dieser Form verzwillingt, dagegen wurde kein Anzeichen einer Zwillingbildung nach $e\{101\}$ aufgefunden. Andere Hohlräume an diesen Stücken enthalten schwarze Krystalle von Stannin wie die oben abgebildeten, zusammen mit Wolfsbergit, Andorit und Pyrit.

Potosi, Bolivia. Ein kleines Stück (Nr. 84075) erwarb das Museum 1898 von den Herrn G. L. English & Co. in New York. Es besteht aus derbem Quarz, Pyrit und Fahlerz, mit Krystallen von Quarz, Mispickel und Zinnkies in Hohlräumen. Die Stanninkrystalle sind schwarz mit einem metallartigen bis diamantartigen Glanze, sie sind sehr klein und innig zusammengehäuft. Am Goniometer konnten nur angenäherte Messungen gemacht werden; alles was bestimmt werden konnte, war eine dreieckige Fläche, begrenzt an den Kanten durch drei schmale Flächen unter Winkeln von ungefähr $35\frac{1}{2}^\circ$ mit der dreieckigen Fläche. Diese letztere gab zwei und mehr Reflexe (ein Paar im Abstände von $48'$), doch waren keine Vertiefungen, wie in Fig. 5 zu sehen. Die Krystalle sind zu unvollkommen, um erkennen zu lassen, ob sie pseudokubisch oder kubisch mit den Formen $o\{111\}$ und $d\{110\}$ seien.

Die Association der Mineralien an diesem Stücke ist dieselbe wie an den Stücken von Potosi, welche Stelzner beschrieb (S. 469). Doch waren seine Stanninkrystalle grösser und wahrscheinlich deutlicher.

Tatasi, Bolivia. Das Stück (Nr. 84324) stammt von dem Carmen Gang in der Silbergrube bei Tatasi, Provinz Sud-Chichas, Dep. Potosi, und wurde dem Museum durch meinen Freund Herrn Malcolm Roberts, Administrator der Gruben der »Compañia Guadalupe de Bolivia«, übergeben. Die Grundmasse ist ein weisser, veränderter, vulkanischer Tuff mit Körnchen von Quarz und zahlreichen Adern und Körnern von Pyrit. An der Oberfläche sitzen Quarzkrystalle, Pyrit und Stannin, letzterer in sehr undeutlichen gerundeten Krystallen oder Krystallgruppen bis zu 3 mm Durchmesser, mit schwarzer drusiger Oberfläche. Der Zinnkies umkrustet Pyrit und stellenweise bildet das Material eine Haut, Pyrit umschliessend.

Der deutlichste Krystall scheint kubisch zu sein mit der Form eines Deltoiddodekaëders $\pi\{hkk\}$, und weiter scheint er zusammengesetzt zu sein wie die Orurokrystalle, welche oben erwähnt wurden.

Cornwall. Nur zwei der verschiedenen Cornischen Stanninstufen im British Museum zeigen Andeutung einer Krystallisation, und diese sind ähnlich den unvollkommenen Krystallen, welche Haidinger 1825 erwähnte (siehe S. 468). Die Stufen, welche etikettirt sind: Cornwall (Nr. 19109) und Wheal Rock, St. Agnes (Nr. 33475) bestehen aus compactem körnigem Stannin, welcher stellenweise eine Andeutung einer dürrtigen Spaltbarkeit erkennen lässt; die Farbe ist dunkel stahlgrau mit einem gelben Tone, herrührend

von eingelagertem Kupferkies. An den Rändern kleiner Hohlräume in dem derben Material sitzen einige wenige gestörte Würfel oder kurze quadratische Prismen von Stannin, welche bis 2 mm im Querschnitte messen (einige Krystalle sind langprismatisch und messen $8 \times 4 \times 4$ mm). Die Flächen dieser Krystalle sind völlig matt und uneben und sind umkrustet von zahlreichen winzigen Kupferkiesindividuen. Angenäherte Messungen ergaben Winkel um 90° herum. Es scheint, als ob eine Spaltbarkeit senkrecht zur Längsrichtung der Prismen vorhanden sei und möglicherweise auch eine parallel zu den Flächen des Prismas selbst. Die Krystalle können demnach tetragonal sein mit einem Prisma und der Basis. Die Farbe der Krystalle ist dieselbe wie die des derben Materials, und der Strich ist mattschwarz.

Krystalle von allen oben erwähnten Handstücken wurden von Herrn Prior chemisch geprüft und in allen Kupfer, Eisen, Zinn und Schwefel nachgewiesen.

Erklärung der Taf. XII, Fig. 3—7.

Fig. 3. Ein idealer, tetragonal-skalenoëdrischer Zinnkieskrystall mit den Formen $c\{001\}$, $m\{110\}$, $e\{101\}$, $z\{201\}$, $+p\{111\}$, $-p\{1\bar{1}1\}$, $+n\{112\}$, $-n\{1\bar{1}2\}$.

Fig. 4. Derselbe verzwillingt nach (011).

Fig. 5. Derselbe verzwillingt nach (011) und (101), einen zusammengesetzten pseudokubischen Krystall bildend.

Fig. 6. Ein pseudokubischer Krystall, wie in Fig. 5 weiter verzwillingt nach $p\{111\}$.

Fig. 7. Stereographische Projection von Fig. 5 (s. Fussnote S. 473).

The first of these was the discovery of gold in California in 1848. This led to a great influx of people to the West, and the establishment of many new settlements. The second was the discovery of gold in Colorado in 1859. This also led to a great influx of people to the West, and the establishment of many new settlements. The third was the discovery of gold in Nevada in 1859. This also led to a great influx of people to the West, and the establishment of many new settlements. The fourth was the discovery of gold in Idaho in 1860. This also led to a great influx of people to the West, and the establishment of many new settlements. The fifth was the discovery of gold in Montana in 1862. This also led to a great influx of people to the West, and the establishment of many new settlements. The sixth was the discovery of gold in Wyoming in 1869. This also led to a great influx of people to the West, and the establishment of many new settlements. The seventh was the discovery of gold in Utah in 1871. This also led to a great influx of people to the West, and the establishment of many new settlements. The eighth was the discovery of gold in Arizona in 1876. This also led to a great influx of people to the West, and the establishment of many new settlements. The ninth was the discovery of gold in New Mexico in 1878. This also led to a great influx of people to the West, and the establishment of many new settlements. The tenth was the discovery of gold in Texas in 1880. This also led to a great influx of people to the West, and the establishment of many new settlements.

Fig. 1.

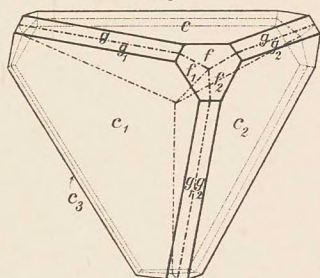


Fig. 2.

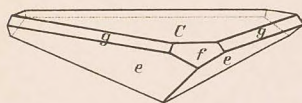


Fig. 3.

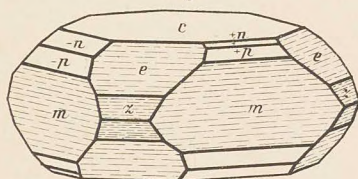


Fig. 4.

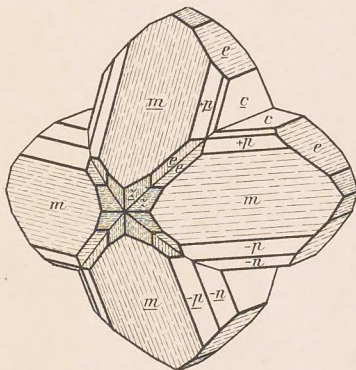


Fig. 7.

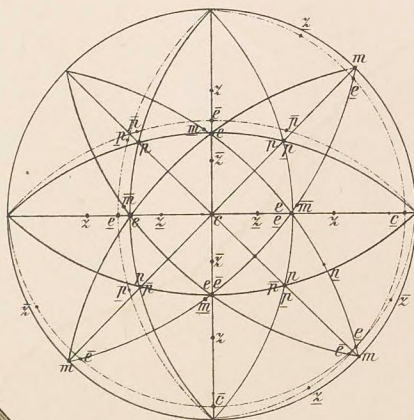


Fig. 5.

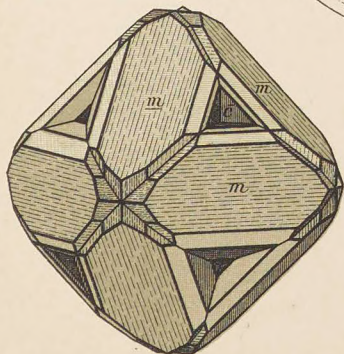


Fig. 6.

